# BEST AVAILABLE COP

### **ION PLATING METHOD**

Patent number:

JP2101160

**Publication date:** 

1990-04-12

Inventor:

KOJIMA HIROSHI others: 03

Applicant:

ASAHI GLASS CO LTD

Classification: - international:

\_\_\_\_

C23C14/32

- european:

Application number:

JP19880250924 19881006

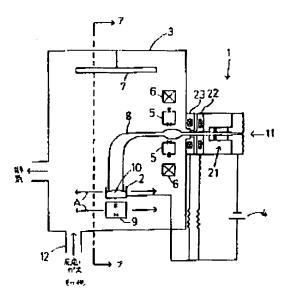
Priority number(s):

### Report a data error here

### Abstract of JP2101160

PURPOSE:To efficiently and uniformly form a high-quality thin film over a large area by deforming arc discharge plasma flow to a sheet shape by a magnetic field, then further bending the plasma flow by the magnetic field of a permanent magnet so as to introduce this plasma flow onto a hearth.

CONSTITUTION:A DC power source 4 for plasma generation is impressed between an arc discharge plasma flow source 1 and an anode (hearth) 2 to execute arc discharge, by which high-density plasma flow is formed. This plasma flow is drawn out of an air core coil 6 into a vacuum chamber 3 and is deformed to the sheet plasma 8 by a pair of the permanent magnets 5. The sheet plasma 8 is bent about 90 deg. and is focused to the hearth 2 by the magnetic field of the permanent magnet 9 installed under the hearth 2 to evaporate the evaporating raw material 10 in the hearth 2 and to form the film on a substrate 7. The permanent magnet 9 is formed to at least the same length as the length of the hearth 2 in the transverse direction of the sheet plasma 8 at this time. The permanent magnet 9 and the hearth 2 are formed to at least the same length as the length of the base body 7 in the transverse direction of the sheet plasma 8.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑩ 日本国特許庁(JP)

'⑩特許出願公開

### 四公開特許公報(A) 平2-101160

filint, Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

@公開 平成2年(1990)4月12日

C 23 C 14/32

8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全10頁)

60発明の名称

イオンプレーテイング方法

②特 顧 昭63-250924

**郊出 顧 昭63(1988)10月6日** 

個発明 者

史 卓

神奈川県横浜市保土ケ谷区新井町383-21

(72)発明 尾山 司

神奈川県横浜市神奈川区三枚町543 神奈川県横浜市旭区若葉台 4 - 6 -502

**60**発 明 者 鈴 木 @ 明 者 権 本 巧 一 直 樹

神奈川県横浜市鶴見区諏訪坂20-3

旭硝子株式会社 ⑪出 願 人

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

弁理士 栂村 繁郎 79代理人

外1名

### 1、発明の名称

イオンプレーティング方法 ...

### 2. 特許請求の範囲

- 1. アーク放電によって発生したアーク放電ブ ラズマ流を磁界を加えてシート状に変形し、 肢シート状プラズマの下方に置かれた 蒸発原 料ハースの下に上記シート状プラズマの幅方 向に細長い永久磁石を置き、かかる永久磁石 による磁界によって上記シート状プラズマを 曲げて上記蒸発原料ハース上に導き、蒸発原 料を蒸発させ、該蒸発原料の上方に置かれた 基体上に被膜を形成することを特徴とするイ オンプレーティング方法。
- 2.蒸発原料ハースが単一または複数のハース から構成され、全体としてシートプラズマの 福方向に細長い形状を有し、 該煮発原料 ハー スの下の永久磁石が、シートプラズマの幅方 向において、簸蒸発原料ハースと少なくとも

园じ長さを有することを特徴とする請求項 1. 記載のイオンプレーティング方法。

- 3. 蒸発原料ハース及びその下の永久磁石が、 被膜が形成される基体のシートプラズマの幅 方向の長さと少なくとも間じ長さを有してい ることを特徴とする請求項1記載のイオンプ レーティング法。
- 4. 蒸発原料ハース及びその下の永久磁石を、 ,基体と平行な面内で基体と相対的に移動させ て、彼処理物に均一な薄膜を形成することを 特徴とする請求項1~3いずれか1項記載の イオンプレーティング方法。
- 5. 蒸発原料ハース及びその下の永久磁石を互 いに相対的に移動させることを特徴とする論 求項1~4いずれか1項記載のイオンプレー ティング方法。
- 6、 蒸発原料ハース及び被膜を形成する基体を 真空室内に配置し、細長い永久磁石を真空室 の外側で上記蒸発原料ハースの下方に配置し てィオンプレーティングを行なうことによ



り、上記永久磁石の種類を真空室外で所望に 応じ交換できるようにしたことを特徴とする 請求項1~5いずれか1項記載のイオンプレ ーティング方法。

### 3 . 発明の詳細な説明

### [産業上の利用分野]

本発明は、複合陰極型プラズマガンから発生 したプラズマを用いて、効率的に高品質の薄膜 を、均一に大面積で形成するのに有効なイオン プレーチィング方法に関するものである。

### [従来の技術]

3

て発生したアーク放電プラズマ流を避界をかったでは、はシート状で変形し、はシート状プラズマの「ただが、な発展料ハースの下に上記シート状プラズマの幅方向に細環によって上記シートがかる永久磁石による磁界によって上記を乗り、変形を出て、は変発の上方に置かれたないでした。

第1図は本発明の方法によってイオンプレーティングを行なうために用いる装置の一例の基本的構成を示す模式図である。第1図は、被膜が形成される基体を固定した場合の例である。

以下、本発明を詳細に説明する。

第2図は第1図のアーア断面図である。

本発明においては、アーク放電によるプラズマ流を用いる。かかるアーク放電プラズマ流 は、アーク放電プラズマ流発生源1とアノード (ハース) 2の間で、プラズマ発生用直流電源 4を印加してアーク放電を行うことで生成され 

### [発明の解決しようとする課題]

上述のように、従来のホローカソードや、高 周波励起を導入したイオンブレーティング法で は、大面積で均一な薄膜を形成することは極め て難しいという問題を有していた。

### [問題点を解決するための手段]

本発明は上述の欠点を解消することを目的と してなされたものであって、アーク放電によっ

4

ð

かかるアーク放電プラズマ流発生源 1 としては、複合陰極型プラズマ発生装置、又は、圧力勾配型プラズマ発生装置、又は両者を組み合わせたプラズマ発生装置が好ましい。このようなプラズマ発生装置については、真空第 25巻第10号(1982年発行)に記載されている。

複合除極型プラズマ発生装置とは、熱容量の小さい補助除極と、LsB。からなる主除極とを有し、該補助除極に初期放電を集中させ、それを利用して主除極LaB。が加熱し、主降極LaB。が最終階極としてアーク放電を行うようにしたプラズマ発生装置である。例えば第3図のような装置が挙げられる。補助陰極としてはW、Ta、Noなどの高融点金属のコイル又はパイプ状のものが挙げられる。

このような複合陰極型プラズマ発生装置においては、熱容量の小さな補助陰極 52を集中的に初期放電で加熱し、初期陰極として動作させ、間接的に LaB の主陰極 51を加熱し、最終的には

LaB。の主陰極 51によるアーク放電へと移行させる方式であるので、補助陰極 52が 2500で以上の高温になって寿命に影響する以前に LaB。の主陰極 51が 1500で~1800でに加熱され、大電子流放出可能になり、補助陰極 52のそれ以上の温度上昇が避けられるという点が大きな利点である。

又、圧力勾配型プラズマ発生装置とは、陰極と開種の間に中間電極を介在させ、陰極領域を10-\*Torr程度になって放電を行うものであり、陽極領域をかって放電を行うものであり、陽極領域がない上による陰極の損傷がない上に、か可電極のない放電形式のものと比較して、放電子流をつくりだすためのキャリアガスのガスカーが飛躍的に高く、大電流放電が可能であるという利点を有している。

複合陰極型プラズマ発生装置と、圧力勾配型プラズマ発生装置とは、それぞれ上記のような料点を有しており、両者を組み合わせたプラズマ発生装置、即ち、陰極として複合陰極を用いると共に中間電極も配したプラズマ発生装置

て、第3図に示したような複合陰極21と、環状 永久磁石を含む第1中間電極22、空芯コイルを 含む第2中間電極を有する第2中間電極23を有 するものを用いた場合を示した。

第1図にはアーク放電プラズマ発生源1とし

は、上記利点を同時に得ることができるので本

発明のアーク放電プラズマ流発生源1として大

変好ましい。

7

し、シートプラズマ8を形成する。

第1図において、一対の永久磁石5によって シート状に変形されたシートプラズマ8は、第 1図の上から下方向の厚さ及び第1図に垂直な 方向に第2図に示したような幅を有している。

かかるシートプラズマ8はハース2の下に置かれた永久磁石9のつくる磁場によって約30で曲げられ、ハース2に集束し、ハース2内の蒸発原料10を蒸発させ、蒸発した粒子がハース2の上方に置かれた基体7上に付着して被膜が形成される。

本発明においては、永久磁石9は第2図に示したように、シートプラズマ8の幅方向において、ハース2と少なくとも同じ長さを有していることが好ましい。ハース2内の蒸発原料上にまんべんなくシートプラズマ8が入射し、蒸発原料を有効に用いることができるからである。

又、本発明においては、永久磁石9及びハース2は、第2図に示したようにシートプラズマ 8の幅方向において、基体7と少なくとも同じ 8

長きを有していることが好ましい。ハース2から無発した無発原料が、シートプラズマの傾方向で、基体7上にまんべなく、可及的に均一に付着できるからである。

又、本発明において、ハース2及び永久磁石 9 は第1 図の矢印A方向、即ち、基体7と平行 な面内で並進運動をさせるとシートブラズマの 幅と垂直な方向において、基体7にハース2か ら蒸発した蒸発原料が均一に付着し、基体7の ハース2の真上の部分と、離れた部分とで腰厚 が不均一になることを可及的に防止できるの で、大変好ましい。

又、本発明において、例えば第5図のように、ハース2より細い永久磁石9を用い、第5図矢印Bのようにハース2に対して相対的に永久磁石9を移動させハース2に均一にプラズマが入射するように操作することもできる。こうすることによって、蒸発原料の使用効率が増大する。特に蒸発原料が金属酸化物等の高価な材料の場合は、特に有効である。この操作は、上

記第1図の矢印Aの並進運動と組み合わせて行なうこともできる。

又、第7図のように、悪発原料ハース2及び 被膜を形成する基体7七真空室3内に配置し、 細長い矩形状の永久磁石9を真空翼3の外側か っ蒸発原料ハース2の下方に配置してイオンプ レーティングを行なうこともできる。この場 合、真空室3の底面の蒸発原料ハース2と永久 **磁石9の間に挟まれた部分は、磁界を遮蔽しな** い材質で構成されていることが必要である。以 ・上のようにすることによって、真空室3の底面 を介して、シートプラズマ8の幅、厚さ、プラ ズマ密度等を、永久磁石9を変えることによっ て、所望に応じ、真空室外でコントロールする ことができる。シートプラズマの幅、長さ、ブ ラズマ密度は、蒸発原料2、永久磁石9、アー ク放電プラズマ流発生源1に印加されるパワー 等によって変化するが、このうち、永久磁石9 の形状、磁力の強度を自由に変化させることが できれば、十分なシートプラズマのコントロー

1 1

には、非常に低抵抗の膜が得られるという理由から4種を5~10重量%含む酸化インジウムのタブレットが好ましい。

又、本発明においては、ガス導入口11から真空 富3へ導入される放電用ガスとしては、 特に限定されないが、 Ar、 Heなどの不活性ガスが好ましい。 又、真空 富3 内のガス雰囲気は、かかる Arなどの不活性ガスの他に、真空 富3 に設けられたガス導入手段12により、反応ガスとして On. Neなどを、 O~50体積%添加してもよい。

本発明において薄膜を形成する基体7としては、ガラス、ブラスチック、金属からなるるもやフィルムなどが使用でき、特に限定されるものではないが、本発明の方法では、特に基体を加熱しなくても高品質の膜が得られるので、耐性の低いもの、例えば、ブラスチックからなる基板又はフィルムあるいはあらかじめ有遺高分子膜を有するガラス板、例えば、カラーフィルター膜を有する液晶カラーディスプレー用がラス基板などにも十分に適用できる。

ルが可能となる。上述したように、永久磁石 9 を真空室 3 外に配置するようにすれば、真空室 3 内を変えずに、永久磁石 9 の種類、形状を変えたり、永久磁石 9 と蒸発原料ハース 2 との距離を変化させたりすることが可能となる。これは、異種材料の膜の多層化、及び、連続生産のための安定化に大きく寄与する。

又、放電用ガス導入口11からは、放電用ガスが導入される。又、真空室3は、排気手段によって10<sup>-3</sup>Torr程度又はそれ以下に保たれることが望ましい。

本発明において用いられる蒸発原料10としては、金属、合金、これらの酸化物、硼化物、炭化物、珪化物、窒化物あるいはこれらのうち1 又は2種類以上を含む混合物からなるタブレットが使用でき、特に限定されるものではないが、金属酸化物膜を形成する場合には、金属酸化物度を形成する場合には、金属酸が得られるので好ましい。特容易で良質の膜が得られるので好ましい。特に、縄を含む酸化インジウム膜を形成する場合

1 2

又、本発明において基体7上に形成される薄 膜としては、金属膜、合金膜、金属の酸化物、 **譲化物、硼化物、珪化物、炭化物あるいはこれ** らのうち1又は2種類以上を含む混合物からな る薄膜等が形成でき、特に限定されるものでは ないが、本発明の方法は、低抵抗で高透過率の 透明導電膜を得るのに最適である。かかる透明 導電膜としては、蝎を含む酸化インジウム膜、 アンチモンを含む酸化錫膜、アルミニウムを含 む酸化亜鉛膜等が好適な例として挙げられる。 本発明の方法は、液晶表示素子等のディスプレ 一用の透明電極、太陽電池等の電極、熱線反射 ガラス、電磁遮蔽ガラス、低放射率(Low-Emls sivity) ガラス等の製造にも適用できる。本発 明においてご製膜中、基体では静止していても 良いし、搬送されても良い。待に、第1図にお いて左から右、または右から左、即ち、第2図 において紙面の手前から裏側へ垂直に向かう方 向、又は、裏側から手前へ垂直に向かう方向に 搬送しながら、被膜形成を行なうと、シートブ ラズマの幅方向に均一な限を連続して形成する ことができるので好ましい。

本発明においては、アーク放電ブラズマ流発生源1に印加する直流電源4や、ブラズマ流をシート状に変形する永久磁石5の長さ、磁力の強度等を調整すれば、厚さ0.5~3cm、幅10~50cm程度のシートブラズマを容易に形成でき、又、永久磁石9の長さ、磁力の強度等を変えることができる。

さらに、第4図のように、2以上のブラスママ 見上のブラス(に、第4図のように、2以上のブラスズ(東 生 間 1 から発生したンプラスマを 世 場 1 のには、第4図においては 未 久田石 5)に 可 で で かって シート 状に 変形した シートブラスマ を 可 で かって かって で ま で で さ な で ま 1 図の上から下へ向かって 見た 所 を 示 す 図

1 5

揮分布が問題となっていたが、本発明のように シートプラズマを用いることにより、大きく改 巻される。

又、 第6図のように、複数のハースを設け、 異なる蒸発原料10A,10B,10C を入れてイオンプ レーティングを行なうこともできる。第6図に おいて、各ハース 8A, 2B, 2C, 及び永久磁石 9A, 9B,9C はそれぞれ、第2図のように基体でと少 なくとも同じ幅を有していることが望ましい。 スイッチ13A,13B,13C を所望により選択して L 種または2種以上の組成からなる膜を基体7上 形成することができる。第6回はスイッチ138 のみをONにし、蒸発原料IOB 上に集中的にシー トプラズマ8を収束させて、蒸発原料108 を蒸 発させて被膜形成を行なう場合を示している。 特にインライン型の装置においては、蒸発原料 の種類を変えるためのジョブチェンジが不要と なり、大幅なコストダヴンが可能となる。又、 スイッチのうち2つ以上をONにし、直流電源 4A. 4B. 4Cに所望のパワーを投入することによ である。このように複数のシートプラズマを隣接させる場合、永久磁石 5 による、シートプラズマの幅方向の磁場成分8。の対称性を保つために、複数の永久磁石 5 を結ぶ線の延長線上、かつシートプラズマの両端の外側には、もう一組ずつの永久磁石 15を配する必要がある。

ハース2は、第4図のように細長いもの一個でもよいし、異なる蒸発材料を有する複数の比較的短いハースからなるものであっても良い。 どちらの場合も、薄膜が形成される基体は静止 していてもよいし、搬送してもよい。この場合 矢印C方向に基体を搬送すると、大面積の薄膜が非常に均一に高速で製酵できる。

また、第1図のような成膜装置をインライン 型成膜装置の一部に組み込むことにより、スパック膜、蒸着膜等の他の成膜装置との組み合むで せによって多層膜を連続生産することも可能で ある。多層膜を形成する場合に、多層の材料を 最も適した方法により、成膜することが重要に なっており、特に大面積の場合に蒸着法では複

16

り、対応する無発原料に入射するシートプラズマの密度を調整し、蒸発速度を制御し、多成分の膜の組成を制御して形成することもできる。ハース 2 A、2 B、2 Cの厚み (第 6 図の左右方向の長さ)を小さくして多種類のハースを互いに近接させれば、特定の組成の多成分からなる膜を均一に形成できる。特に、基体 7 を矢印 D または D 方向に搬送すると、より好ましい。

本発明においては、3000~10000 A/min程度の成膜速度が得られ、従来のイオンプレーティング法に比べ非常に高速で良質の膜が成膜できる。

例えば、 類を含む酸化インジウムの蒸発原料 として I T O 膜を成膜する場合、 5000 A / min程 度の成膜速度で比抵抗 3 × 10<sup>-4</sup>Ω · cm 以下の低 抵抗の I T O 膜が得られる。

### [作用]

本発明において、使用されるシートプラズマ は、アーク放電を利用しているため、従来のマ グネトロンスパッタやイオンプレーティングに

18

利用されているグロー放電型プラズマに比べ て、プラズマの密度が50~ 100倍高く、ガスの 電離度は数十%となり、イオン密度、電子密 度、中性活性種密度も非常に高い。このような 高密度のプラズマを蒸発原料上に収束させるこ とで、蒸発原料から非常に多数の粒子を取り出 すことが可能となり、従来のイオンブレーティ ング法に比較して3~10倍の高速成膜を実現で きる。更に、酸素、アルゴンなどの雰囲気ガス の多くは、反応性の高いイオンや中性の活性状 態を取り、加えて蒸発した粒子も基板に到達す る前に、高密度のシートプラズマの中を通り、 反応性の高い中性の活性種となる。その結果、 基板上での反応性が高まり、基板加熱がなくと も、比抵抗の低い透明導電膜が従来よりも高速 の成膜速度で実現できる。

### [実施例]

基板7として、ガラス板を用い、蒸着物としては導電性酸化物のITO膜を以下の方法で蒸着した。先ず真空重3の真空度を2×10・Torr

1 9

として小さなものを用いてシートプラズマを小さく点状にすることによりハース2上での集中度を増し、蒸発しにくい材料を容易に蒸発できるようにすることもできる。

又、本発明においては、ハース2および磁石 9 を並進移動することにより、更に大面積にお ける膜厚分布を向上させることが可能となり、 ハース2を複数投けて大面積で多層膜への応用 も可能となる。

さらに、ハース2と永久磁石9を相対的に移動することによって、ハース内の蒸発物質10の利用効率を非常に向上させることができる。

### 4 、図面の簡単な説明

第1図は本発明によってイオンプレーティングを行なうために用いる装置の一例の基本的構成を示す模式図、第2図は第1図のアーア断面図、第3図は本発明において用いるアーク放電ブラズマ発生装置の陰極としての複合陰極の一份の断面図、第4図はシートブラズマを隣接式せた大面積シートブラズマを用いる場合の模式

まで引き、その後 0 . ガスを導入して 4 . 0 × 10 <sup>-1</sup> Torrにし、第 3 図に示したような複合陰極を有する第 1 図のようなブラズマ発生後置を用いて、直流電源 4 を 250 A . 70 Vに設定しアーク放電を行なった。ハース 2 と 基板 7 間距離約 60 cm とし、基板固定で行なった。 護厚 14800 A 、比抗 抗 3 . 05 × 10 <sup>-1</sup> Q · cm 、可視光透過率 70 % (基板 ガラス 92 %)の腹を得た。これは成膜速度 5000 A /minであり、EBガンなどによる方法に比べて極めて早い。基板 無加熱で行なった 薫着としては比抵抗もかなり低いものが得られた。

### [発明の効果]

本発明は、種々の化合物の薄膜を基板加熱することなく、高速で、しかも高品質のものをを譲することが可能である。又、薄膜の種類に応じて最適なブラズマ流を発生させることが可能なので、最適の膜を形成することができる。即ち、シートブラズマの幅を広げることができたより、大面積基板のものに対しては、基体7上の膜厚分布を小さくすることができ、逆に永久磁石9

2 0

図、第5図はハースと永久磁石を相対的に移動 させる場合の模式的説明図、第6図は、複数の ハースを設けた場合の模式的説明図である。

- 1:アーク放電プラズマ流発生源
- 2:ハース(アノード)
- 3 : 真空室
- 4:プラズマ発生用直流電源
- 5:永久进石
- 6:空芯コイル
- 7:基体 · ·
- 8:シートプラスマ
- 9:永久磁石
- 10: 蒸発原料 -
- 11:放電用ガス導入口
- 12: 反応ガス導入口
- 13: スイッチ
- 21: 複合陰極
- 22: 環状永久磁石内蔵第1中間電極
- 23:空芯コイル内蔵第2中間電伍

52: Taパイプの補助陰極

53:陰極を保護するためのWからなる円板

54: Noからなる円筒

55: Noからなる円板状の熱シールド

56: 冷却水

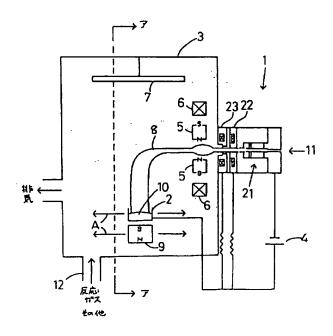
57: ステンレスからなる陰極支持台

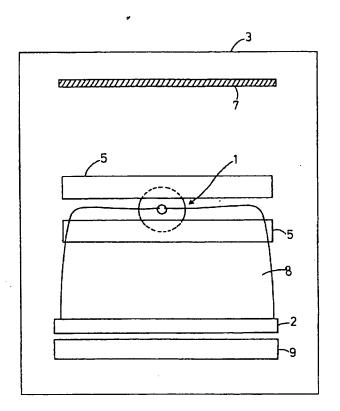
58: ガス導入口

代理人 母村栗魚外 人名

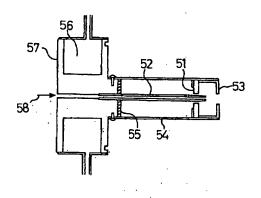
2 3

第 1 図



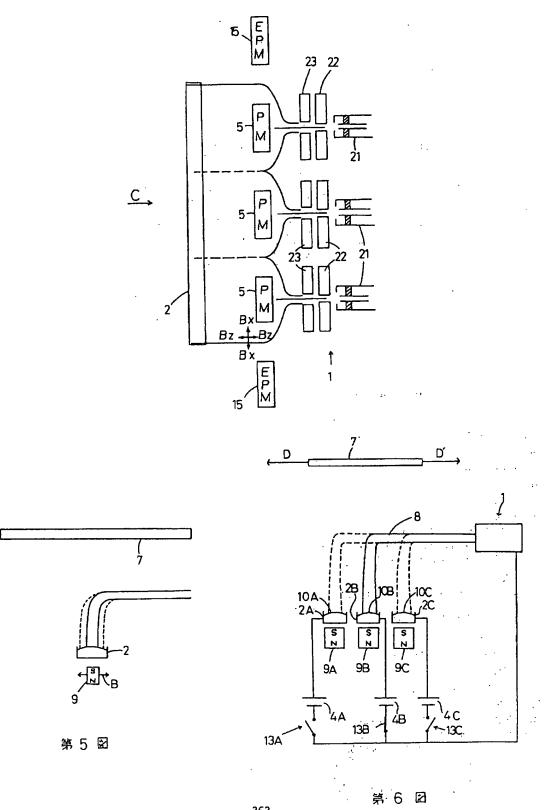


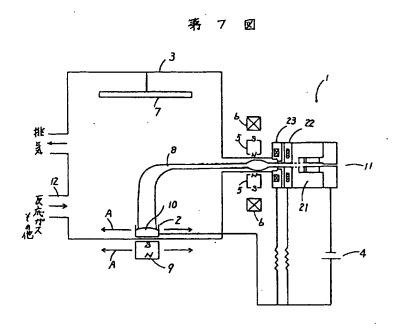
第 2 図



第 3 図

第 4 図





### 手統補正審 (方式)

平成1年2月28日

特許庁長官 殿

1.事件の表示

昭和63年特許願第250924号

2.発明の名称

イオンプレーティング方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名 称 (004) 旭 硝 子 株 式 会 社

4.代理人 **〒105** 

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目11番7号

氏名 弁理士 (6864) 栂 村 繁 駅 であるの日付

5. 補正命令の日付

平成1年1月31日 (発送日)

- 6.補正の対象
  - (1) 明細書の図面の簡単な説明の機
- 7. 補正の内容
  - (1) 明細書第22頁第3行目「……模式的説明図である。」を 「……模式的説明図、第7図は、本発明によってイオンプレー ティングを行なうための装置の別の一例の基本構成を示す模式 図である。」と補正する。

1. 2 28

以上

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.